

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C07F 9/08, 9/6581, C08J 5/00, C08K 5/5399, C08L 85/02, 101/00, C09K 21/12, 21/14		A1	(11) 国際公開番号 WO00/09518 5 2 0 8 4 2 (43) 国際公開日 2000年2月24日(24.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04256	(22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99)	(30) 優先権データ 特願平10/228897 1998年8月13日(13.08.98) JP 特願平10/248415 1998年9月2日(02.09.98) JP	(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)

(51) 出願人（米国を除くすべての指定国について）  
大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP)  
〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号  
Osaka, (JP)

(72) 発明者；および

(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）  
中長偉文(NAKACHO, Yoshifumi)[JP/JP]  
薮原忠男(YABUHARA, Tadao)[JP/JP]  
多田祐二(TADA, Yuji)[JP/JP]  
西岡洋一(NISHIOKA, Yoichi)[JP/JP]  
〒771-0130 徳島県徳島市川内町加賀須野463  
大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP)

(81) 指定国 AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU,  
CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR,  
LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR,  
TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW),  
ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)

添付公開書類  
国際調査報告書

(54)Title: CROSS-LINKED PHENOXYPHOSPHAZENE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, FLAME RETARDANT, FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND MOLDED FLAME-RETARDANT RESIN

(54)発明の名称 架橋フェノキシホスファゼン化合物、その製造法、難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体

(57) Abstract

A flame retardant which has advantages, for example, that it is halogen-free, has a high melting point, is lowly volatile, and does not impair the properties inherent in resins. The flame retardant comprises a cross-linked phenoxyphosphazene compound which is a compound obtained by cross-linking a phosphazene compound with cross-linking groups, e.g., phenylene groups, each cross-linking group being interposed between two oxygen atoms left by phenyl group elimination, and which has no free hydroxyl group (derived from the cross-linking group) in the molecule and contains phenyl groups in an amount of 50 to 99.9 % based on the total number of all the phenyl groups in the phosphazene compound.

本発明は、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ樹脂本来の特性を低下させない等の利点を備えた難燃剤を提供する。本発明の難燃剤は、ホスファゼン化合物をフェニレン基等の架橋基で架橋した化合物であって、該架橋基はフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在しており、分子中にフリーな水酸基（架橋基に由来する）を有さず、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%である架橋フェノキシホスファゼン化合物からなるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロ伐キア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB ベルバトス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジラント
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BH ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジエール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴースラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

架橋フェノキシホスファゼン化合物、その製造法、  
難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体

技術分野

5 本発明は、架橋フェノキシホスファゼン化合物、その  
製造法、難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形  
体に関する。

背景技術

合成樹脂は優れた成形加工性、機械的特性、外観等の  
10 特徴から、電気・電子製品、OA機器、事務機器、通信  
機器等の各分野で使用されているが、使用用途によって  
は内部部品の発熱、発火等の問題から、難燃化が必要と  
される。

合成樹脂の難燃化に当っては、樹脂成形前に難燃剤を  
15 添加する方法が一般的である。難燃剤は、ハロゲンを含  
有する難燃剤とハロゲンを含有しない難燃剤とに大別さ  
れる。

ハロゲン含有難燃剤としては、例えば、テトラブロモ  
ビスフェノール-A等の有機ハロゲン化合物、トリス  
20 (クロロエチルホスフェート)、トリス(2,3-ジブ  
ロモプロピル)ホスフェート等のハロゲン含有有機リン  
化合物等を挙げることができる。ハロゲン含有難燃剤は、

優れた難燃効果を有する反面、マトリックスである合成樹脂の熱安定性を低下させ、樹脂の劣化や着色を引き起こし、更に以下のような欠点を有している。ハロゲン含有難燃剤は、熱分解によりハロゲン化水素を発生し、それにより金型を腐食させたり、成形時や燃焼時に低分子量の有毒なハロゲン化合物を副生する。

また、ハロゲンを含有しない難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機金属水酸化物、トリフェニルホスフェート（T P P）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）（R D P P）、トリキシリルホスフェート（T X P）等の有機リン化合物（E P 特許第174493号、オランダ特許第8802346号、特開平5-1079号公報、U S P第5122556号）等を挙げることができる。

無機金属水酸化物が難燃性を示すのは、その熱分解より水が生成するためであるが、水による難燃効果は低いので、充分な難燃性を得るために多量の無機金属水酸化物を合成樹脂に添加する必要がある。しかしながら、無機金属水酸化物の多量添加により合成樹脂の機械的特性等が損なわれるという欠点を有している。

また、有機リン化合物は比較的良好な難燃効果を有するが、液体又は低融点固体であり揮発性が高いため、有

機リン化合物が配合された樹脂組成物の成形温度を低く設定しなければならず、また混練時のプロッキングや混練時及び成型時における有機リン化合物の表面への滲みだし（ジューシング）等が生ずるのが避けられない。更に、有機リン化合物を含む樹脂組成物は、燃焼中にドリッピング（溶融した樹脂の滴下）を起こし、それに起因して延焼が起るという欠点を有している。従って、有機リン化合物を樹脂に添加し、難燃性能を評価する上での基準となる難燃性試験 U L - 9 4 (プラスチックの燃焼試験規格、Testing for

Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices & Appliances) で「評価 V - 0 (燃焼が一定時間以上継続せず、綿を発火させる溶融滴下がない。)」を達成するためには、燃焼時の滴下防止剤として、例えば、ポリ四フッ化エチレン樹脂 (P T F E) 等のフッ素樹脂を添加する必要がある。しかしながら、フッ素樹脂はハロゲンを含有するため、燃焼時に有毒ガスを発生する恐れがある。

一方、ジクロルホスファゼンとフェノール等のモノヒドロキシ化合物とを反応させてなるフェノキシホスファゼンは難燃剤として公知であり、例えば、ポリアミド樹脂 (特公昭 5 6 - 5 3 7 4 6 号公報)、ポリカーボネー

ト樹脂（特開昭51-37149号公報）、ポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂と該樹脂以外の熱可塑性樹脂との混合物（特開平7-292233号公報）、芳香族ポリカーボネートとゴム強化スチレン系樹脂との混合物（特開平9-53009号公報）等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂（特開平8-225714号公報）等の熱硬化性樹脂に、上記フェノキシホスファゼンを配合することが提案されている。

しかしながら斯かるフェノキシホスファゼンの配合により、難燃性の指標の一つである限界酸素指数（LOI）値を上昇させることができると、実質的な難燃性の向上は充分ではなく、しかも樹脂の耐熱性や機械的物性の低下は不可避である。

更に、ジクロルホスファゼンの塩素原子を、該ジクロルホスファゼンの3量体に換算した置換度で3.9～6になるようにアルカリ金属フェノラート等のモノヒドロキシ化合物で置換し、次いで残存する塩素原子をアルカリ金属ジフェノラート（4,4'-イソプロピリデンジフェノールのアルカリ金属塩等）で置換してなるホスファゼン化合物が、熱可塑性芳香族ポリエステルの難燃剤として提案されている（特開昭51-47042号公報）。

しかしながら、上記製造法で得られたホスファゼン化合物をポリエステル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂に配合した場合、熱可塑性樹脂の分子量ひいては樹脂組成物を成形して得られる成形品の機械的物性や耐熱性が低下し、しかも樹脂成形品に充分な難燃効果を付与することはできない。特にこの傾向は、樹脂成形品を製造してからの時間の経過と共に顕著になる。

### 発明の開示

本発明の1つの目的は、難燃性を大幅に向上させ得る  
10 新規ホスファゼン化合物を提供することにある。

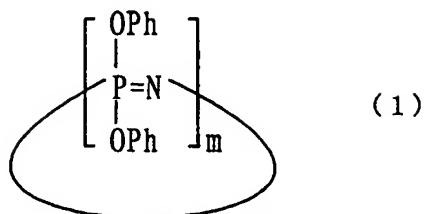
本発明の他の1つの目的は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に配合した場合にも、樹脂の分子量の低下、ひいては樹脂の機械的物性の低下や耐熱性の低下を引き起こさない難燃剤を提供することにある。

15 本発明の他の1つの目的は、上記ホスファゼン化合物の製造方法を提供することにある。

本発明のその他の特徴は以下の記載により明らかにする。

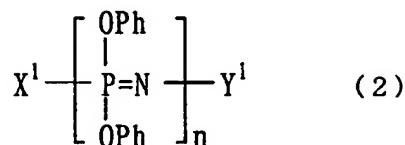
本発明者は、上記目的を達成するために銳意研究を行  
20 った結果、合成樹脂の難燃剤として有用な新規な架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることに成功し、ここに本発明を完成するに至った。

本発明によれば、一般式 (1)



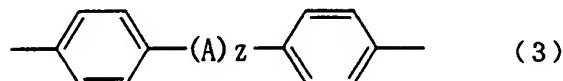
5 [式中  $m$  は 3 ~ 25 の整数を示す。  $Ph$  はフェニル基を示す。]

で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式 (2)



[式中  $X^1$  は基  $-N=P(OPh)_3$  又は基  $-N=P(OOPh)_2$  を示し、  $Y^1$  は基  $-P(OPh)_4$  又は基  $-P(O)(OPh)_3$  を示す。  $n$  は 3 ~ 1000 の整数を示す。  $Ph$  は前記に同じ。]

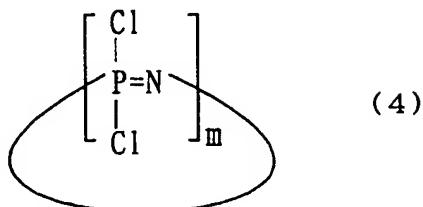
15 で表される直鎖又は分枝鎖状フェノキシホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、 o- フェニレン基、 m- フェニレン基、 p- フェニレン基及び一般式 (3)



[式中  $A$  は  $-C(CH_3)_2-$ 、  $-SO_2-$ 、  $-S-$  又は  $-O-$  を示す。  $z$  は 0 又は 1 を示す。]

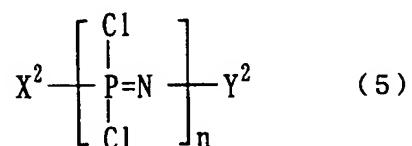
で表されるピスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に 50~99.9% であり、且つ(c) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の分子内にフリーの水酸基を有していないことを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物が提供される。

本発明によれば、一般式(4)



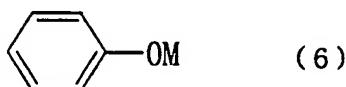
〔式中 m は前記に同じ。〕

で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式(5)



〔式中  $X^2$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{C}_1)_3$  又は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{C}_1$  を示し、 $Y^2$  は基  $-\text{P}(\text{C}_1)_4$  又は基  $-\text{P}(\text{O})\text{C}_1_2$  を示す。n は前記に同じ。〕

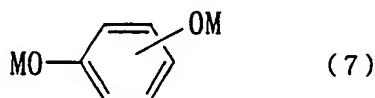
で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式(6)



5

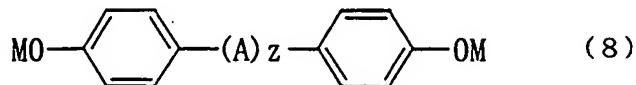
〔式中Mはアルカリ金属を示す。〕

で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式(7)



10 〔式中Mは前記に同じ。〕

で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)



〔式中A、z及びMは前記に同じ。〕

15 で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させることを特徴とする上記架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造法が提供される。

20 本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、架橋のない従来のフェノキシホスファゼンよりも高い難燃効果を有し、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に優れた難燃

性を付与できる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ハロゲンを含まないので、樹脂成形時に金型の腐食や樹脂の劣化、着色等を引き起こすことがなく、燃焼時にハロゲン化水素等の有毒ガスを発生することもない。

また本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、揮発性が低く、樹脂の成形温度を低く設定する必要はなく、混練時のブロッキング、混練時及び成型時における難燃剤の表面への滲みだし（ジューシング）、燃焼時のドリッピング等も起らない。

本発明者の研究によれば、上記特開昭51-47042号公報に記載の製造法により得られるホスファゼン化合物の分子中には、製造原料として使用されるアルカリ金属ジフェノラートに基づくフリーの水酸基が残存していること、及び斯かるフリーの水酸基を有するホスファゼン化合物をポリエステル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂に配合すると、フリーの水酸基が樹脂の分子量の低下、ひいては該樹脂成形体の機械的物性及び耐熱性の低下を引き起こすことが見い出された。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分子内にフリーの水酸基を有していないので、合成樹脂の分子量の低下、ひいては合成樹脂の成形加工性、合成樹脂

成形体の耐衝撃性等の機械的特性や耐熱性等の特性を低下させることはない。

本発明において、「分子中にフリーの水酸基を有しない」ということは、分析化学便覧（改訂第3版、日本分析化学会編、丸善（株）、1981年）第353頁に記載の無水酢酸とピリジンによるアセチル化法に従って定量した場合に、フリーの水酸基量が検出限界以下であることを意味する。ここで検出限界とは、試料（本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物）1g当たりの水酸基当量としての検出限界であり、より具体的には $1 \times 10^{-6}$ 水酸基当量/g以下である。

尚、上記のアセチル化方法で本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物を分析すると、残留する原料フェノールの水酸基の量も加算されるが、原料フェノールは高速液体クロマトグラフィーによって定量できるので、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフリーの水酸基のみを定量することができる。

本発明によれば、上記架橋フェノキシホスファゼン化合物を有効成分とする難燃剤が提供される。

本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、上記難燃剤を0.1～100重量部配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、上記難燃剤 0.1 ~ 100 重量部及び無機質充填剤 0.01 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

5 本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、上記難燃剤 0.1 ~ 50 重量部及びハロゲンを含有しない有機リン化合物 0.1 ~ 50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、  
10 上記難燃剤 0.1 ~ 100 重量部及びフッ素樹脂 0.01 ~ 2.5 重量部を配合した難燃性樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、上記各難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体が提供される。

15 架橋フェノキシホスファゼン化合物

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記一般式 (4) で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式 (5) で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式 (6) で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式 (7) で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式 (8)

で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ（第一工程）、次いで得られる化合物に上記アルカリ金属フェノラートを更に反応させる（第二工程）

5 ことにより製造される。

本発明者の研究によれば、一般式（7）及び一般式（8）で表されるアルカリ金属ジフェノラートのジクロルホスファゼン化合物に対する反応性が、一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートのそれに比べ極端に低いことが判明した。より具体的には、ジクロルホスファゼン化合物と一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートとを混合加熱すると、塩素原子がフェノキシ基に置換したフェノキシホスファゼンが生成するが、ジクロルホスファゼン化合物と一般式（7）及び／又は一般式（8）で表されるアルカリ金属ジフェノラートとを混合加熱しても置換反応は起り難い。

従って、上記特開昭51-47042号公報に記載されている方法、即ちジクロルホスファゼン化合物にアルカリ金属フェノラートを反応させ、次いでアルカリ金属ジフェノラートを反応させる方法では、アルカリ金属フェノラートとの反応後に残存する塩素原子をアルカリ金属ジフェノラートで完全に置換することは非常に困難で

ある。仮にアルカリ金属ジフェノラートの一方のOM基がジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子と反応したとしても、残った片端のOM基が他の塩素原子と反応し難くなり、このOM基がOH基に変換され、結果として5水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物が生成する。

これに対し本発明によれば、ジクロルホスファゼン化合物にアルカリ金属フェノラートとアルカリ金属ジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物10に更にアルカリ金属フェノラートを反応させるという特定の構成を採用することにより、フリーの水酸基を分子内に残存させることなく、アルカリ金属ジフェノラートの両OM基のMが脱離して、二つの酸素原子がジクロルホスファゼン化合物中のリン原子に結合し、架橋された15（即ち分子量が増加した）フェノキシホスファゼン化合物が製造される。

本発明の製造法において、原料の一つとして使用される、一般式（4）及び一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物は、例えば、特開昭57-2087427号公報、特公昭58-19604号公報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-20124号公報等に記載の公知の方法に従って製造できる。その一

例を示せば、まずクロルベンゼン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン（又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素）とを、120～130℃程度で反応させて、脱塩化水素化することで製造できる。この方法では、一般式5（4）及び一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物は、混合物で得られる。

本発明ではこの混合物を原料化合物として使用してもよいし、一般式（4）で表される環状ジクロルホスファゼン化合物と一般式（5）で表される直鎖又は分枝鎖状10ジクロルホスファゼン化合物とを分離して、これらを各自単独で原料化合物として使用してもよい。

一般式（5）で表されるジクロルホスファゼン化合物の中では、nが3～1000の整数を示す一般式（5）のジクロルホスファゼン化合物が好適である。

一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートとしては、従来公知のものを広く使用でき、例えばナトリウムフェノラート、カリウムフェノラート、リチウムフェノラート等を挙げることができる。これらアルカリ金属フェノラートは1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

一般式（7）で表されるアルカリ金属ジフェノラートにおいて、2つの基-O M（Mは上記に同じ）は、オル

ト、メタ又はパラのいずれの位置関係にあってもよい。

該アルカリ金属ジフェノラートの具体例としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール等のアルカリ金属塩を挙げることができる。これらの中でも、

5 ナトリウム塩及びリチウム塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートとしては、例えば、4, 4' - イソプロピリデンジフェ  
10 ノール(ビスフェノール-A)、4, 4' - スルホニルジフェノール(ビスフェノール-S)、4, 4' - チオジフェノール、4, 4' - オキシジフェノール、4,  
4' - ジフェノール等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。これらの中でも、ナトリウム塩及びリチウム  
15 塩が好ましい。該アルカリ金属ジフェノラートは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

本発明では、一般式(7)で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式(8)で表されるアルカリ金属ジフェノラートをそれぞれ単独で使用してもよいし、これらを混合して使用してもよい。

本発明の製造法の第一工程においては、ジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラー

ト及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応により全て消費されないように、即ちジクロルホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートとの反応によつても尚残存している  
5 ように、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量を調節することが望ましい。これにより、アルカリ金属ジフェノラートの両- $\text{O}_\text{M}$ 基（Mは前記に同じ）がジクロルホスファゼン化合物のリン原子に結合する。第一工程では、アルカリ金属フェノラート及びアルカリ金属ジフェノラートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、両フェノラートの合計量で通常0.05～0.9当量程度、好ましくは0.1～0.8当量程度とすればよい。  
10

本発明の製造法の第二工程においては、上記第一工程  
15 で生成する化合物中の塩素原子及びフリーの水酸基が全てアルカリ金属フェノラートとの反応によつて全て消費されるように、アルカリ金属フェノラートの使用量を調節することが望ましい。本発明では、アルカリ金属フェノラートの使用量は、ジクロルホスファゼン化合物の塩  
20 素量を基準にして、通常1～1.5当量程度、好ましくは1～1.2当量程度とすればよい。

本発明では、アルカリ金属フェノラート（第一工程及

び第二工程で用いる合計量) とアルカリ金属ジフェノラートとの使用割合 (アルカリ金属ジフェノラート/アルカリ金属フェノラート、モル比) は、通常 1/2000 ~ 1/4 程度、好ましくは 1/20 ~ 1/6 とすればよ  
5 い。

第一工程及び第二工程の反応は、各々通常室温 ~ 150°C 程度、好ましくは 80 ~ 140°C 程度の温度下に行われ、通常 1 ~ 12 時間程度、好ましくは 3 ~ 7 時間程度で終了する。第一工程及び第二工程の反応は、いずれも、通常ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の有機溶媒中にて行われる。

上記反応により製造される本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、洗浄、濾過、乾燥等の通常の単離方法に従い、反応混合物から容易に単離、精製できる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分解温度が 250 ~ 350°C の範囲内にある。

20 また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有割合は、一般式 (1) の環状フェノキシホスファゼン化合物及び/又は一般式 (2) の直鎖

状又は分枝鎖状フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9 % であり、好ましくは 70 ~ 90 % である。

尚、一般式 (2) における末端基  $X^1$  及び  $Y^1$  は反応条件等により変化し、通常の反応条件で、例えば非水の系で温和な反応を行った場合には、 $X^1$  が  $-N=P(OPh)_3$ 、 $Y^1$  が  $-P(OPh)_4$  の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、 $X^1$  が  $-N=P(OPh)_3$ 、 $Y^1$  が  $-P(OPh)_4$  の構造の他に、 $X^1$  が  $-N=P(O)OPh$ 、 $Y^1$  が  $-P(O)(OPh)_2$  の構造のものが混在する状態となる。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、合成樹脂の難燃剤として有用である。

#### 難燃性樹脂組成物

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に、上記架橋フェノキシホスファゼン化合物が配合されたものである。

(a) 热可塑性樹脂

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリエチレン、ポリプロ

ピレン、ポリイソプレン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポリブタジエン、ステレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、  
アクリロニトリルースチレン樹脂（A S樹脂）、アクリ  
5 ロニトリルーブタジエンースチレン樹脂（A B S樹脂）、  
メチルメタクリレートーブタジエンースチレン樹脂  
(M B S樹脂)、メチルメタクリレートーアクリロニト  
リルーブタジエンースチレン樹脂（M A B S樹脂）、ア  
クリロニトリルーアクリルゴムースチレン樹脂（A A S  
10 樹脂）、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリカーボ  
ネート、変性ポリフェニレンエーテル（P P E）、ポリ  
アミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリ  
エーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレー  
ト、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリ  
15 チオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベ  
ンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、ポリアミドイ  
ミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、複合プラス  
チック等が挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリエステル、  
20 A B S樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエ  
ーテル、ポリアミド等を好ましく使用できる。

本発明において、熱可塑性樹脂は、1種単独で又は2

種以上混合して使用される。

(b) 热硬化性樹脂

熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。  
5

これらの熱硬化性樹脂の中でも、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を特に好ま  
10 しく使用できる。

エポキシ樹脂としては特に制限はなく、従来から知られているものを広く使用することができる。その一例として、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A D型エポ  
15 キシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂等を挙げることができる。  
20

本発明において、熱硬化性樹脂は、1種を単独で又は2種以上を混合して使用される。

これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する難燃剤（本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物）の配合割合としては、特に限定されるものではないが、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり5 0.1～100重量部、好ましくは1～50重量部、より好ましくは5～30重量部とするのがよい。

### (c) 無機質充填剤

本発明の難燃性樹脂組成物には、ドリッピング防止性をより一層向上させるために、無機質充填剤を配合する10 ことができる。

従来、これらの無機質充填剤は主に樹脂の機械的物性を向上させるための補強材として使用されてきた。しかし、本発明者は、樹脂中に上記難燃剤と無機質充填剤とを共存させることにより、これらが相乗的に作用し、機械的物性の向上だけでなく、上記難燃剤の難燃効果、特にドリッピング防止効果が著しく高められることを見い出した。

上記難燃剤と無機質充填剤が樹脂中で共存する場合、樹脂表面層が緻密且つ強固になり、燃焼時における樹脂20 表面での生成ガスの拡散を抑制し、更に上記難燃剤の炭化層（チャー）の形成を促進することにより、優れた難燃効果が発現するものと考えられる。

無機質充填剤としては公知の樹脂充填剤が使用でき、  
例えば、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、クレー、  
硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、硝子ビーズ、  
5 硝子バルーン、硝子フレーク、ガラス纖維、纖維状チタン酸アルカリ金属塩（チタン酸カリウム纖維等）、纖維状ホウ酸遷移金属塩（ホウ酸アルミニウム纖維等）、纖維状ホウ酸アルカリ土類金属塩（ホウ酸マグネシウム纖維等）、酸化亜鉛ウィスカー、酸化チタンウィスカー、  
10 酸化マグネシウムウィスカー、石膏ウィスカー、珪酸アルミニウム（鉱物名ムライト）ウィスカー、珪酸カルシウム（鉱物名ワラストナイト）ウィスカー、炭化珪素ウイスカー、炭化チタンウィスカー、窒化珪素ウィスカー、  
15 窒化チタンウィスカー、炭素纖維、アルミナ纖維、アルミニナシリカ纖維、ジルコニア纖維、石英纖維等を挙げ  
ることができる。

これら無機質充填剤の中でも、纖維状チタン酸アルカリ金属塩、纖維状ホウ酸遷移金属塩、纖維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化亜鉛ウィスカー、酸化チタンウィスカー、酸化マグネシウムウィスカー、珪酸アルミニウムウィスカー、珪酸カルシウムウィスカー、炭化珪素ウイスカー、炭化チタンウィスカー、窒化珪素ウィスカー、

窒化チタンウィスカーやマイカ等の形状異方性を有するものが好ましく、纖維状チタン酸アルカリ金属塩、纖維状ホウ酸遷移金属塩、纖維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化チタンウィスカーや珪酸カルシウム  
5 ウィスカーや等が特に好ましい。

これらの無機質充填剤は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

これらの無機充填剤の中でも、ウィスカーやマイカ等の形状異方性を有するものを好ましく使用できる。

10 尚、無機充填剤の一つであるチタン酸カリウム纖維としては、通常平均纖維径が0.05～2.0μm程度、平均纖維長が1～500μm程度で、好ましくはアスペクト比（纖維長／纖維径）が10以上の六チタン酸カリウム纖維等を挙げることができる。これらの中でも、  
15 pH 6.0～8.5の六チタン酸カリウム纖維が特に好ましい。ここで、チタン酸カリウム纖維のpHとは、チタン酸カリウム纖維の1.0重量%懸濁水（脱イオン水を使用）を10分間攪拌後、20℃で測定したpH値をいう。チタン酸カリウム纖維のpHが8.5を大幅に越  
20 えると、樹脂の物性の低下及び耐熱変色性の低下が起る場合があり、好ましくない。一方pHが6.0を極端に下回ると、得られる樹脂組成物の強度の向上効果が低下

するのみならず、残留する酸により、加工機械、金型を腐蝕する原因にもなるので、好ましくない。

熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する無機質充填剤の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部当たり 0.01 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部とするのがよい。

(d) ハロゲンを含有しない有機リン化合物

10 本発明の難燃性樹脂組成物には、その難燃性をより一層向上させるために、ハロゲンを含有しない有機リン化合物（以下「ハロゲンフリー有機リン化合物」という）を配合することができる。

従来、ハロゲンフリー有機リン化合物が樹脂等のマトリックスの難燃性を向上させることは公知である。しかしながら、本発明者は、本発明において使用する特定のホスファゼン化合物とハロゲンフリー有機リン化合物とを併用した場合には、相乗効果が発現され、難燃効果が著しく高められることを見い出した。このような顕著な効果が達成される理由は未だ充分明らかではないが、両者の併用により、燃焼時、樹脂組成物表面に炭化層が形成されると共に、膨張層が形成され、両層が分解生成物

の拡散や伝熱を抑制しているためと考えられる。

ハロゲンフリー有機リン化合物としては、従来公知のものを広く使用できる。例えば特公平6-19003号公報、特開平2-115262号公報、特開平5-5 1079号公報、特開平6-322277号公報、米国特許第5122556号明細書等に記載のものを挙げることができる。

より具体的には、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、(2-エチルヘキシル)ジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ハイドロキノンジフェニルホスフェート等の水酸基含有リン酸エステル、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)、ハイドロキノ

ンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジトリルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-Sビス（ジキシリルホスフェート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィン又はホスフィンオキシド化合物等を挙げることができる。

10 これらハロゲンフリー有機リン化合物の中でも、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジトリルホスフェート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド化合物等が好ましく、特にトリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェ

ート)、トリフェニルホスフィンオキシド等が好ましい。

ハロゲンフリー有機リン化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対するハロゲンフリー有機リン化合物の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部とするのがよい。尚、この際の難燃剤の配合割合は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは5～30重量部とするのがよい。

#### (e) フッ素樹脂

更に、熱可塑性樹脂をマトリックスとする本発明の難燃性樹脂組成物には、フッ素樹脂を、本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。その配合量としては、特に制限されるものではないが、熱可塑性樹脂100重量部当たり通常0.01～2.5重量部、好ましくは0.1～1.2重量部とするのがよい。

フッ素樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリ四フッ化エチレン樹脂（PTE）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、

四フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）、四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂（ETFE）、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂（CTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等を挙げることができ、特に好ましいのはPTFEである。

フッ素樹脂の添加により、ドリップ防止効果がより一層発現される。

#### (f) その他の添加剤

本発明の難燃性樹脂組成物は、塩素、臭素等のハロゲンを含有する化合物を難燃化成分として使用せずに、優れた難燃効果を発現する樹脂組成物であるが、通常用いられる公知の難燃化のための添加剤を、その優れた効果を損なわない範囲で適宜組合せて添加することもできる。

難燃化のための添加剤は、通常、難燃化効果を発現するものであれば特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化銅、二酸化マンガン等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、シュウ酸処理した水酸化アルミニウム、ニッケル化合物で処理した水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、塩素化パラフィン、

パークロロシクロペンタデカン、テトラブロモビスフェノール-A、エポキシ樹脂、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ビス(テトラブロムフタルイミノ)エタン等の有機塩素化合物又は有機臭素化合物、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等のアンチモン化合物、赤磷、ハロゲン含有リン酸エステル化合物、ハロゲン含有縮合リン酸エステル化合物又はホスホン酸エステル化合物、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、メラム、メレム、メロン、サクシノグアナミン、スルファミン酸グアニジン、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、アルキルアミンリン酸塩等の窒素含有化合物、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、硼酸アンモニウム等の硼素化合物、シリコーンポリマー、シリカ等の珪素化合物、熱膨張性のグラファイト等を挙げることができる。

これらの難燃化のための添加剤は、1種を単独で使用でき、又は2種以上を併用できる。

更に、本発明難燃性樹脂組成物には、その優れた特性を損なわない範囲で、従来から公知の各種樹脂添加剤を適宜組合せて配合することができる。樹脂添加剤としては、例えば、上記以外の難燃剤、ドリップ防止剤(滴下

防止剤)、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等を挙げることができる。

5 上記紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系)、又はシス-トランス異性化することにより(シアノアクリレート系)、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分  
10 である。その具体例としては、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレン-ビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベ  
15 ンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロ  
20

ロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-t-オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類、及びエチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類等が挙げられる。

光安定剤は、光エネルギーにより生成したハイドロパーオキサイドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-OR、N-OHを生じ、安定化させるための成分であり、例えばヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。その具体例としては、例えば2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレー

ト、 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベ  
ンゾエート、 ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4  
- ピペリジルセバケート、 ビス (1, 2, 2, 6, 6 -  
ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、 テトラキ  
5 ス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)  
- 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、 テ  
トラキス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピ  
ペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシ  
レート、 ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4  
10 - ピペリジル) · ジトリデシル - 1, 2, 3, 4 - ブタ  
ンテトラカルボキシレート、 ビス (1, 2, 2, 6, 6  
- ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - ブチル - 2 -  
(3', 5' - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジ  
ル) マロネート、 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2,  
15 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール / コハ  
ク酸ジエチル重縮合物、 1, 6 - ビス (2, 2, 6, 6  
- テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / ジ  
プロモエタン重縮合物、 1, 6 - ビス (2, 2, 6, 6  
- テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2,  
20 4 - ジクロロ - 6 - t - オクチルアミノ - s - トリアジ  
ン重縮合物、 1, 6 - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメ  
チル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2, 4 - ジク

ロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物等が挙げられる。

酸化防止剤は、熱成形時又は光暴露により、生成したハイドロパーオキシラジカル等の過酸化物ラジカルを安定化したり、生成したハイドロパーオキサイド等の過酸化物を分解するための成分である。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、過酸化物分解剤等が挙げられる。前者はラジカル連鎖禁止剤として作用し、後者は系中に生成した過酸化物を更に安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止するために作用する。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t

－ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等を例示できる。

過酸化物分解剤としては、例えばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化物分解剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化物分解剤を例示できる。

遮光剤は、光が高分子バルクに達するのを防止するための成分である。その具体例としては、例えばルチル型酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )、酸化クロム( $Cr_2O_3$ )、酸化セリウム( $CeO_2$ )等が挙げられる。

金属不活性剤は、キレート化合物により樹脂中の重金属イオンを不活性化するための成分である。その具体例としては、例えばベンゾトリアゾール及びその誘導体（具体的には1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等）等が挙げられる。

消光剤は、高分子中の光励起したハイドロパーオキサイドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であり、具体的には有機ニッケル等を例示できる。

また、防曇性、防黴性、抗菌性、或いはその他の機能性を付与する目的で、従来公知の各種添加剤を更に配合してもよい。

#### 本発明難燃性樹脂組成物の製造

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に上記難燃剤及び必要に応じて無機質充填剤、ハロゲンフリー有機リン化合物、フッ素樹脂、難燃化のための各種添加剤、その他の添加剤の所定量又は適量を秤量して添加し、公知の方法で混合、混練することにより得ることができる。例えば、粉末、ビーズ、フレーク又はペレット状の各成分の混合物を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機等を用いて混練することにより本

発明の樹脂組成物を得ることができる。また、液体を配合する必要のある場合には、公知の液体注入装置を用い、上記の押出機又は混練機等で混練することができる。

### 本発明難燃性樹脂成形体

5 本発明の難燃性樹脂組成物を成形することにより、難燃性樹脂成形体を得ることができる。例えば、プレス成形、射出成形、押出成形等の従来公知の成形手段より、樹脂板、シート、フィルム、異形品等の種々の形状の成形品を製造できることは勿論であり、また共押出混練機  
10 等を用いて、二層乃至三層構造の樹脂板を製造することも可能である。

このようにして得られる本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、電気・電子・通信、農林水産、鉱業、建設、食品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器等の幅広い産業分野に使用できる。

より具体的には、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照

明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、T V、V T R、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、C Dプレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイ等のA V機器、コネクター、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器等の用途に使用される。

また、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体は、座席（詰物、表地等）、ベルト、天井張り、コンパーチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、ホイルカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コードティング材、上張り材、床材、隅壁、テッキパネル、カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材等の自動車、車両、船舶、航空機及び建築用材料や、衣類、カーテン、シーツ、合板、合織板、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、鞄、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器等の生活・スポーツ用品の各種用途に使用される。

発明を実施するための最良の形態

以下に合成例、実施例、比較例及び参考例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。以下において、「部」及び「%」とあるのは、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。また、「-Ph」及び「-Ph-」とあるのは、それぞれ「フェニル基」及び「フェニレン基」を意味する。更に、実施例等中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

1. 热变形温度：ASTM D-648に準じ、荷重

10 18.6 kgf/cm<sup>2</sup>で測定し、耐熱性の指標とした。

2. 難燃性：UL-94の試験法 (Test for

Flammability of Plastic Materials for Parts in

Devices and Appliances UL94, Fourth Edition) に基づき、厚さ1/16インチ、長さ5インチ、幅0.5

15 インチの試験片を用い、難燃性の評価試験を実施した。

UL94の定義は次の通りである。

アフターフレーム：接炎後（火種を取り除いた後）、材料のフレイミング（炎をあげて燃えること）が持続すること。

20 アフターフレーム時間：接炎後、試験条件下で、材料が炎をあげて燃え続ける時間の長さ。

アフターグロー：フレイミングが終わった後、又は

もしフレイミングが起こらなければ接炎後、材料のグローイング（炎をあげて燃えないが、赤熱した火種として残ること）が持続すること。

アフターグロー時間：接炎後及び／又はフレイミングが終わった後、試験条件下で、材料が赤熱した火種として残り続ける時間の長さ。

$t_1$ ：1回目のフレイミング操作後のアフターフレーム時間

$t_2$ ：2回目のフレイミング操作後のアフターフレーム時間

$t_3$ ：2回目のフレイミング操作後のアフターグローハイド

材料は、次のようにして分類される。

94V-0：

- 各試験片のアフターフレーム時間  $t_1$  又は  $t_2$  が 10 秒以下
- 5つの試験片のアフターフレーム時間の合計 ( $t_1 + t_2$ ) が 50 秒以下
- 2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレーム時間とアフターグロー時間との合計 ( $t_2 + t_3$ ) が 30 秒以下
- いずれの試験片のアフターフレーム又はアフターグロー時間が 10 秒以上である

ローも、固定用クランプにまで及ばない。

- ・フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が発火しない。

9 4 V - 1 :

- 5 ・各試験片のアフターフレーム時間  $t_1$  又は  $t_2$  が 30 秒以下
- ・5つの試験片のアフターフレーム時間の合計 ( $t_1 + t_2$ ) が 250 秒以下
- ・2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレーム時間とアフターグロー時間との合計 ( $t_2 + t_3$ ) が 60 秒以下
- ・いずれの試験片のアフターフレーム又はアフターグローも、固定用クランプにまで及ばない。
- ・フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が発火しない。

9 4 V - 2 :

- 20 ・各試験片のアフターフレーム時間  $t_1$  又は  $t_2$  が 30 秒以下
- ・5つの試験片のアフターフレーム時間の合計 ( $t_1 + t_2$ ) が 250 秒以下
- ・2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレーム時間とアフターグロー時間との合計

( $t_2 + t_3$ ) が 60 秒以下

- ・ いずれの試験片のアフターフレーム又はアフターグローも、固定用クランプにまで及ばない。
- ・ フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が  
5 発火する。

3. 成型時の揮発ガス及び変色：目視によって確認した。

熱可塑性樹脂、ハロゲンフリー有機リン化合物及びフッ素樹脂は以下のものを用いた。

P C : 芳香族ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピ  
10 ロン S - 2000N、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）

A B S : A B S 樹脂（商品名：サンタック U T - 61、  
三井化学（株）製）

P B T : ポリブチレンテレフタレート樹脂（商品名：P  
15 B T - 1200S、東レ（株）製）

P P E / H I P S : 変性 P P E （商品名：ザイロン X -  
9108、旭化成（株）製）

T P P : トリフェニルホスフェート（和光純薬（株）製）

T X P : トリキシリルホスフェート（和光純薬（株）製）

20 P T F E : ポリテトラフルオロエチレン（商品名：G -  
307、旭硝子（株）製）。

合成例 1 (p - フェニレン基による架橋構造を有するフ

## エノキシホスファゼン化合物の合成)

フェノール 103.5 g (1.1 モル)、水酸化ナトリウム 44.0 g (1.1 モル)、水 50 g 及びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

前記反応と並行し、2リットル四ツ口フラスコにハイドロキノン 16.5 g (0.15 モル)、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、水酸化リチウム 31.1 g (1.3 モル)、水 52 g 及びトルエン 600 ml を入れ、次いでこの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体 62%、4量体 12%、5量体及び6量体 11%、7量体 3%、8量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下 30 °C 以下で滴下した後、110 °C で 3 時間攪拌反応した。次に、反応液に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110 °C で 4 時間反応を継続した。

反応終了後、反応混合物を 3% 水酸化ナトリウム水溶

液 1. 0 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 1. 0 リットルで 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を 80 ℃、3 mmHg 以下で 11 時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの微黄色粉末  
5 211 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素 0.04 %、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 1100 (ポリスチレン換算、GPC 分析)、リン含有率及び C H N 元素分析値による組成は、ほぼ

10 [N=P (-O-p-Ph-O-) <sub>0.15</sub> (-O-Ph) <sub>1.7</sub> ]

であることが判明した。

この架橋フェノキシホスファゼンは、T G / D T A 分析 (熱重量分析) では明確な融点は示さず、分解開始温度は 306 ℃、5 % 重量減少温度は 311 ℃であった。

15 また、アセチル化法によって残存水酸基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりの水酸基当量として:  $1 \times 10^{-6}$  当量 / g) 以下であった。尚、検出限界は以下の合成例においても同数値である。

合成例 2 (2, 2-ビス (p-オキシフェニル) イソブロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)  
20

フェノール 65.9 g (0.7 モル) 及びトルエン

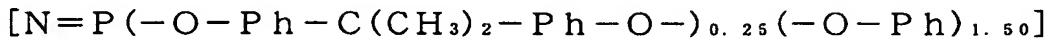
500 ml を 1 リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 25 ℃に保ちつつ、この混合物に金属ナトリウム 14.9 g (0.65 グラム原子) を細かく裁断して投入した。投入終了後 77 ~ 113 ℃で金属ナトリウムが完全に消失するまで 8 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート溶液を調製した。

前記反応と並行し、ビスフェノール-A 57.1 g (0.25 モル)、フェノール 103.5 g (1.1 モル) 及びテトラヒドロフラン (T H F) 800 ml を 3 リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 25 ℃以下に保ちつつ、この混合物に金属リチウム 11.1 g (1.6 グラム原子) を細かく裁断して投入した。投入終了後、61 ~ 68 ℃で金属リチウムが完全に消失するまで、8 時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロルホスファゼンオリゴマー (濃度: 37 %、クロルベンゼン溶液 313 g、組成: 3 量体 75 %、4 量体 17 %、5 及び 6 量体 6 %、7 量体 1 %、8 量体以上 1 % の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を攪拌下、内部の液温を 20 ℃以下に保ちつつ、1 時間かけて滴下した後、80 ℃で 2 時間反応した。次いで反応液を攪拌下、内部の液温を 20 ℃に保ちつつ、この反応液に別途調製したナトリウムフェノラート溶液を 1 時

間かけて添加した後、80℃で5時間反応をした。

反応終了後、反応混合物を濃縮しTHFを除き、濃縮物に新たにトルエン1リットルを添加した。このトルエン溶液を2%NaOH 1リットルで3回洗浄、次に、  
5 水1.0リットルで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を80℃、3mmHg以下で11時間加熱真空乾燥し、架橋フェノキシホスファゼンの白色粉末229gを得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素0.07%、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)1130  
10 (ポリスチレン換算、GPC分析)、リン含有率及びC H N元素分析値による組成は



であった。

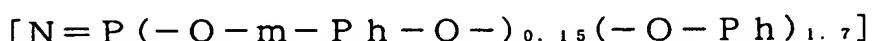
15 この架橋フェノキシホスファゼンは、TGA/DTA分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は308℃、5%重量減少温度は313℃であった。また残存水酸基量は検出限界以下であった(アセチル化法)。

合成例3(メタフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)  
20

ハイドロキノンに代えてレゾルシノールを用い、合成例1と同様に反応と処理を行い、架橋フェノキシホスフ

アゼンの白色粉末 209 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水分解塩素 0.08 %、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 1080 (ポリスチレン換算、G P C 分析)、リン含有率及び  
5 C H N 元素分析値による組成は、



であった。

この架橋フェノキシホスファゼンは、T G / D T A 分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は 304 °C、  
10 5 % 重量減少温度は 311 °C であった。また、残存水酸基量は検出限界以下であった (アセチル化法)。

合成例 4 (4, 4' - スルホニルジフェニレン基 (ビスフェノール - S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

15 フェノール 103.5 g (1.1 モル) 及び T H F  
500 ml を 1 リットル四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、  
内部の液温を 25 °C に保ちつつ、金属ナトリウム  
25.3 g (1.1 グラム原子) を細かく裁断して投入  
した。投入終了後 65 ~ 72 °C で金属ナトリウムが完全  
20 に消失するまで 5 時間攪拌を続けた。

前記反応と並行し、1 リットル四つ口フラスコで、フェノール 94.1 g (1.0 モル) とビスフェノール -

S 6. 26 g (0. 025 モル) を T H F 500  
m l に溶解し、この溶液に 25 ℃ 以下で金属ナトリウム  
の碎片 24. 1 g (1. 05 グラム原子) を投入した。  
投入終了後 1 時間かけて 61 ℃ まで昇温し、61 ~ 68  
5 ℃ で 6 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラートとビス  
フェノール-S の 2 Na 塩との混合溶液を調製した。こ  
の溶液をジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62  
%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3  
%、8 量体以上 12% の混合体) 1. 0 ユニットモル  
10 (115. 9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液  
580 g に、25 ℃ 以下の冷却・攪拌下で滴下後、71  
~ 73 ℃ で 5 時間攪拌反応した。次に、反応液に、先に  
調製したナトリウムフェノラート溶液を滴下した後、7  
1 ~ 73 ℃ で 3 時間反応を継続した。  
15 反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン  
500 m l に再溶解した後、5% NaOH 水洗浄を 3 回、  
5% 硫酸洗浄、5% 重曹水洗浄、水洗 3 回を行った。有  
機層を濃縮乾固し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黃  
色のワックス状物 216 g を得た。  
20 上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは、加水  
分解塩素 0. 05%、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 1030  
(ポリスチレン換算) であり、燐含有率及び C H N 元素

分析値により組成はほぼ

$[N = P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)^{0.025}(-O-Ph)^{1.95}]$

と決定した。

T G / D T A 分析；融解温度  $T_m$  : 103 °C、分解開始

5 温度 : 321 °C、5 % 重量減少温度 : 332 °C

残存水酸基量 : 検出限界以下 (アセチル化法)。

合成例 5 (4, 4' - スルホニルジフェニレン基 (ビスフェノール-S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

10 フェノール 37.6 g (0.4 モル) 及び金属ナトリウム 9.2 g (0.4 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 160.0 g (1.70 モル)、ビスフェノール-S 12.5 g (0.05 モル) 及び金属ナトリウム 41.4 g (1.8 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートとビスフェノール-S の 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62 %、4 量体 12 %、5 量体及び 6 量体 11 %、7 量体 3 %、8 量体以上 12 % の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20 % クロルベンゼン溶液 580 g に、25 °C 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下

合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物 218 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。

5 [N=P(-O-Ph-SO<sub>2</sub>-Ph-O-)<sub>0.05</sub>(-O-Ph)<sub>1.90</sub>]

残存塩素 : 0.01 % 以下

重量平均分子量 M<sub>w</sub> : 1080 (ポリスチレン換算)

TG / DTA 分析 ; 融解温度 T<sub>m</sub> : 103 °C、分解開始温度 : 320 °C、5 % 重量減少温度 : 334 °C

10 残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

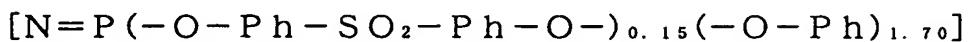
合成例 6 (4, 4' - スルホニルジフェニレン基 (ビスフェノール-S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 37.6 g (0.4 モル) 及び金属ナトリウム 9.2 g (0.4 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 141.2 g (1.50 モル)、ビスフェノール-S 37.5 g (0.15 モル) 及び金属ナトリウム 41.4 g (1.8 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートとビスフェノール-S の 2Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62

%、4量体12%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体)1.0ユニットモル(115.9g)を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25℃以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下5合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物217gを得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



10 残存塩素：0.03%

重量平均分子量M<sub>w</sub>：1150（ポリスチレン換算）

TG/DTA分析；融解温度T<sub>m</sub>：検出不可、分解開始温度：318℃、5%重量減少温度：335℃

残存水酸基量（アセチル化法）：検出限界以下。

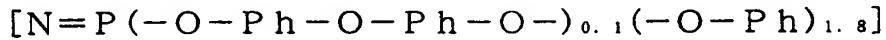
15 合成例7(4,4'－オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1g(1.0モル)及び金属ナトリウム23.0g(1.0グラム原子)を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

20 また、フェノール94.1g(1.0モル)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル20.2g(0.10モル)及び金属ナトリウム27.6g

(1.2グラム原子)を用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートとビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルの2Na塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー(3量体62%、5量体12%、5量体及び6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体)1.0ユニットモル(115.9g)を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物211gを得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



残存塩素: 0.01%以下

重量平均分子量Mw: 1100(ポリスチレン換算)  
TGA/DTA分析; 融解温度Tm: 検出不可、分解開始温度: 321°C、5%重量減少温度: 328°C  
残存水酸基量(アセチル化法): 検出限界以下。

合成例8(4,4'-オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール94.1g(1.0モル)及び金属ナトリウム27.6g(1.2グラム原子)を用い、合成例4

と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、ビス

(4-ヒドロキシフェニル)エーテル 40.4 g

(0.20 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g

5 (1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートとビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルの 2 Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 6.2 %、4 量体 1.2 %、5 量体及び 6 量体 1.1 %、7 量体 3 %、

10 8 量体以上 1.2 % の混合体) 1.0 ユニットモル

(115.9 g) を含む 20 % クロルベンゼン溶液

580 g に、25 °C 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色ワックス状物 212 g を得た。

15 分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。

[N=P(-O-Ph-O-Ph-O-)<sub>0.2</sub>(-O-Ph)<sub>1.6</sub>]

残存塩素 : 0.02 %

重量平均分子量 M<sub>w</sub> : 1220 (ポリスチレン換算)

20 TG / DTA 分析 ; 融解温度 T<sub>m</sub> : 検出できず、分解開始温度 : 306 °C、5 % 重量減少温度 : 321 °C

残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

合成例 9 (4, 4' - チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 94.1 g (1.0 モル) 及び金属ナトリウム 23.0 g (1.0 グラム原子) を用い、合成例 4 5 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、4, 4' - チオジフェノール 21.8 g (0.10 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g (1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 10 4' - チオジフェノールの 2Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25°C 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物 215 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。

20 [N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)<sub>0.1</sub>(-O-Ph)<sub>1.8</sub>]

残存塩素 : 0.07 %

重量平均分子量 M<sub>w</sub> : 1210 (ポリスチレン換算)

T G / D T A 分析 ; 融解温度  $T_m$  : 検出できず、分解開始温度 : 337°C、5%重量減少温度 : 342°C  
残存水酸基量（アセチル化法）：検出限界以下。

合成例 10 (4, 4' -チオジフェニレン基による架橋  
5 構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 94.1 g (1.0モル) 及び金属ナトリウム 23.0 g (1.0グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0モル)、4, 10 4' -チオジフェノール 43.7 g (0.20モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g (1.2グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 4' -チオジフェノールの 2Na 塩との混合物を調製した。この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー  
15 (3量体 62%、4量体 12%、5量体及び6量体 11%、7量体 3%、8量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25°C 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物 217 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。

[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)<sub>0.2</sub>(-O-Ph)<sub>1.6</sub>]

残存塩素 : 0.01%

重量平均分子量 M<sub>w</sub> : 1320 (ポリスチレン換算)

TG/DTA分析；融解温度 T<sub>m</sub> : 検出できず、分解開

5 始温度 : 341°C、5%重量減少温度 : 347°C

残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

合成例 11 (4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

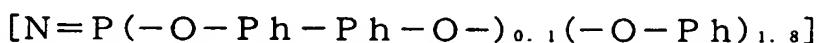
フェノール 94.1 g (1.0モル) 及び金属ナトリウム 23.0 g (1.0グラム原子) を用い、合成例4と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

また、フェノール 94.1 g (1.0モル)、4,4'-ジフェノール 18.6 g (0.10モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g (1.2グラム原子) を用い、合成例4と同様にしてナトリウムフェノラートと4,4'-ジフェノールの2Na塩との混合物を調製した。

この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3量体 62%、4量体 12%、5量体及び6量体 11%、7量体 3%、8量体以上 12% の混合体) 1.0ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25°C以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例4と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼン

の淡黄色高粘性物 208 g を得た。

分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



5 残存塩素 : 0.01 %

重量平均分子量  $M_w$  : 1210 (ポリスチレン換算)

TG / DTA 分析；融解温度  $T_m$  : 検出できず、分解開始温度 : 338 °C、5 % 重量減少温度 : 349 °C

残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

10 合成例 12 (4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 94.1 g (1.0 モル) 及び金属ナトリウム 23.0 g (1.0 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にして、ナトリウムフェノラートを調製した。

15 また、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、4, 4'-ジフェノール 37.2 g (0.20 モル) 及び金属ナトリウム 27.6 g (1.2 グラム原子) を用い、合成例 4 と同様にしてナトリウムフェノラートと 4, 4'-ジフェノールの 2 Na 塩との混合物を調製した。

20 この混合物を、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62 %、4 量体 12 %、5 量体及び 6 量体 11 %、7 量体 3 %、8 量体以上 12 % の混合体) 1.0 ユニット

モル (1 1 5. 9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g に、25°C 以下の冷却・攪拌下で滴下し、以下合成例 4 と同様に操作し、架橋フェノキシホスファゼンの淡黄色高粘性物 211 g を得た。

5 分析の結果、得られた架橋フェノキシホスファゼンは、以下の化合物であることを確認した。



残存塩素 : 0.01%

重量平均分子量  $M_w$  : 1350 (ポリスチレン換算)

10 TG/DTA 分析 ; 融解温度  $T_m$  : 検出できず、分解開始温度 : 336°C、5% 重量減少温度 : 347°C  
残存水酸基量 (アセチル化法) : 検出限界以下。

#### 参考例 1

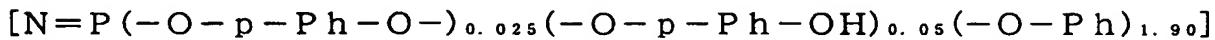
1 リットル四ツロフラスコにハイドロキノン 16.5  
15 g (0.15 モル)、フェノール 94.1 g (1.0 モル)、水酸化リチウム 31.1 g (1.3 モル)、水  
52 g 及びトルエン 600 ml の混合物を入れ、次にこの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトル  
20 エン溶液を調製した。

前記反応と並行し、フェノール 103.5 g (1.1 モル)、水酸化ナトリウム 44.0 g (1.1 モル)、

水 50 g 及びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロルホスファゼンオリゴマー（3量体 62%、4量体 12%、5量体及び6量体 11%、7量体 3%、8量体以上 12% の混合体）1.0 ユニットモル（115.9 g）を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下で 30 °C 以下で滴下した後、110 °C で 3 時間攪拌反応した。次に、反応液に、先に調製したハイドロキノンとフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110 °C で 4 時間反応を継続した。

反応終了後、反応混合物を 3% 水酸化ナトリウム水溶液 1.0 リットルで 3 回洗浄し、次に、水 1.0 リットルで 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を 80 °C、3 mmHg 以下で 11 時間加熱真空乾燥して、架橋フェノキシホスファゼンの微黄色粉末 189 g を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼンは加水分解塩素 0.6% であり、リン含有率及び C H N 元素分析値より、組成がほぼ



であることが判明した。

重量平均分子量  $M_w$  : 780 (ポリスチレン換算)

TG / DTA 分析 ; 明確な融点は示さず、分解開始温度 : 285°C

5 残存水酸基量 (アセチル化法) : 0.2 ミリ当量 / g。

### 参考例 2

1 リットル四ツロフラスコにフェノール 160.0 g (1.70 モル)、ビスフェノール S 12.5 g (0.05 モル)、金属ナトリウム 1.8 グラム原子 10 及びトルエン 600 ml を入れ、加熱還流し、ビスフェノール S とフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を調製した。

前記反応と並行し、フェノール 37.6 g (0.4 モル)、金属ナトリウム 9.2 g (0.4 グラム原子) 及 15 びトルエン 500 ml の混合物を加熱還流し、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 62%、4 量体 12%、5 量体 及び 6 量体 11%、7 量体 3%、8 量体以上 12% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下で 30°C 以下で滴下し、以下参考例 1 と同様に操作し、フェノキシホスファゼンの淡黄色の

ワックス状物 188 g を得た。

上記で得られたフェノキシホスファゼンは、加水分解  
塩素 1.3 % であり、リン含有率及び C H N 元素分析値  
より、組成がほぼ

5 [N=P(-O-p-Ph-O-)<sub>0.02</sub>(-O-p-Ph-OH)<sub>0.04</sub>(-O-Ph)<sub>1.92</sub>]  
であることが判明した。

重量平均分子量 M<sub>w</sub> : 750 (ポリスチレン換算)

T G / D T A 分析；明確な融点を示さず、分解開始温度  
: 276 °C

10 残存水酸基 (アセチル化法) : 0.2 ミリ当量 / g。

#### 実施例 1 ~ 13

芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及び ABS 樹脂 25 部からなる樹脂に、表 1 に記載の難燃剤 (本発明の架橋フェノキシホスファゼン) 及び必要に応じて PTFE  
15 を添加し、ミキサーで混合した後、25 mm / 2 軸混練機を用いて溶融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を得た。

#### 比較例 1

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えてトリ  
20 キシリルホスフェイト (TXP) を使用し、実施例 1 と  
同様にして樹脂組成物を得た。

#### 比較例 2 ~ 3

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて参考例 1 ~ 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

#### 比較例 4

5 難燃剤を添加せず実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

実施例 1 ~ 1 3 及び比較例 1 ~ 4 で得られた各樹脂組成物を射出成型して 1 / 1 6 インチの厚さの試験片を作製した。これらの試験片を用いて、UL-94 の試験法 10 に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。また、成型時のジューシングの有無を調べた。結果を表 1 に示す。

表 1

	難燃剤 (部)	PTFE (部)	難燃性 UL-94	熱変形温度 (°C)	成型時の シュー-シング*
実施例	1 合成例 1 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	112	無
	2 合成例 2 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	115	無
	3 合成例 3 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	111	無
	4 合成例 1 (12.5)	—	V-0	110	無
	5 合成例 4 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	113	無
	6 合成例 5 (15.0)	—	V-0	114	無
	7 合成例 6 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	117	無
	8 合成例 7 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	114	無
	9 合成例 8 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	114	無
	10 合成例 9 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	112	無
	11 合成例10 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	113	無
	12 合成例11 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	116	無
	13 合成例12 (12.5)	PTFE(0.2)	V-0	118	無
比較例	1 TXP (12.5)	PTFE(0.2)	V-2	82	有
	2 参考例 1 (12.5)	PTFE(0.2)	V-1	108	有
	3 参考例 2 (12.5)	PTFE(0.2)	V-1	108	有
	4 —	PTFE(0.2)	燃焼	111	—

15

この結果より、当該化合物は PTFE を使用せずに所望の難燃性能を発揮し得る化合物であることが確認され、眞の非ハロゲン系難燃性付与剤であることが実証された。

#### 実施例 14

20 ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)オキシド 70 部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン 30 部からなる樹脂に、合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼン

15部を添加してミキサーで混合した後、25mm/2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

#### 実施例15～19

合成例1の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、合成例2、3、5、8又は10の架橋フェノキシホスファゼンをそれぞれ使用し、実施例14と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。

#### 比較例5

合成例1の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル（大八化学（株）製の商品名：CR-733Sと同等品）を使用する以外は、実施例14と同様にして樹脂組成物を製造した。

#### 比較例6

合成例1の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参考例1のフェノキシホスファゼンを使用する以外は、実施例14と同様にして樹脂組成物を製造した。

#### 比較例7

合成例1の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参考例2のフェノキシホスファゼンを使用する以外は、実施例14と同様にして樹脂組成物を製造した。

#### 比較例8

難燃剤を添加せず実施例 1 4 と同様にして樹脂組成物を製造した。

実施例 1 4 ~ 1 9 及び比較例 5 ~ 8 で得られた各樹脂組成物を射出成型して 1 / 1 6 インチの厚さの試験片を作製し、実施例 1 と同様に、UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。また、成型時のジューシングの有無を調べた。結果を表 2 に示す。

表 2

	難燃性能	熱変形温度 (°C)	ジューシング
10	1 4 V-0	1 3 0	無
	実 1 5 V-0	1 3 1	無
	施 1 6 V-0	1 2 8	無
	例 1 7 V-0	1 3 1	無
	1 8 V-0	1 3 3	無
	1 9 V-0	1 3 0	無
15	比 5 V-2	1 1 0	有
	較 6 V-2	1 1 5	有
	例 7 V-2	1 1 2	有
	8 燃焼	1 3 3	—

### 実施例 2 0

芳香族ポリカーボネート樹脂 1 0 0 部に、合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼン 5 部を添加してミキサーで混合した後、2 5 m m 径 2 軸混練機を用いて溶融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を得た。

この組成物を射出成型して厚さ 1 / 16 インチ試験片を作製した。この試験片を用いて、UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 130 °C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

#### 実施例 2 1

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 10 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 132 °C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

#### 比較例 9

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参考例 1 のフェノキシホスファゼン化合物を使用し、実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、樹脂組成物の難燃性は V-2、熱変形温度は 118 °C であり、成型時にジューシングが認められた。

#### 比較例 10

難燃剤を添加せず実施例 20 と同様にして試験片を作

製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、樹脂組成物の難燃性は V-2、熱変形温度は 132°C であった。

### 実施例 22

5 芳香族ポリカーボネート樹脂 70 部及びポリブチレンテレフタレート樹脂 30 部からなる樹脂に、合成例 3 の架橋フェノキシホスファゼン 12.5 部を添加してミキサーで混合した後、25 mm 径 2 軸混練機を用いて溶融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 130°C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

### 実施例 23

15 合成例 3 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 22 と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物から実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-0、熱変形温度は 133°C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

### 比較例 11

合成例 3 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参考例 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 22 と同様にして、樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物から実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 5 20 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-2、熱変形温度は 125°C であり、成型時にジューシングが認められた。

#### 比較例 12

難燃剤を添加せず、実施例 22 と同様にして、樹脂組 10 成物を製造した。この樹脂組成物から実施例 20 と同様にして試験片を作製し、実施例 20 と同様の評価を行った。この結果、上記樹脂組成物の難燃性は V-2、熱変形温度は 132°C であった。

#### 実施例 24

15 ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂 100 部に、合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼン 10 部を添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸した後乾燥してプレプリグを作製した。続いて、プリプレグを所定枚数重ね、160°C 以上で加熱プレスして厚さ 1/16 インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験片を用いて UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価を行った結果、難燃性は V-0 で

あった。また加熱プレス時にジューシングは認められなかつた。

### 実施例 25～28

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成  
5 例 3、5、8 又は 10 の架橋フェノキシホスファゼンを  
それぞれ使用し、実施例 24 と同様にして試験片を作製し、  
実施例 24 と同様にして難燃性の評価を行つた。その  
結果、いずれも難燃性は V-0 であり、加熱プレス時に  
ジューシングは認められなかつた。

### 10 比較例 13

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、レ  
ゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル  
(大八化学(株) 製の商品名: CR-733S と同等品)  
を使用し、実施例 24 と同様にして試験片を作製し、  
実  
15 施例 24 と同様にして難燃性の評価を行つた。その結果、  
難燃性は V-2 であり、加熱プレス時にジューシングが  
認められた。

### 比較例 14

合成例 1 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて、参  
考例 2 のフェノキシホスファゼン化合物を使用し、実施  
20 例 24 と同様にして試験片を作製し、実施例 24 と同様  
にして難燃性の評価を行つた。その結果、難燃性は V-

2 であり、加熱プレス時にジューシングが認められた。

### 比較例 1 5

難燃剤を添加せず、実施例 2 4 と同様にして試験片を作製し、実施例 2 4 と同様にして難燃性の評価を行った。

5 試験片は燃焼してしまい、難燃性は全く発現されなかつた。

### 実施例 2 9

芳香族ポリカーボネート樹脂 7.5 部及び ABS 樹脂 2.5 部からなる樹脂に、合成例 5 の架橋フェノキシホス 10 ファゼン 1.2.5 部及びチタン酸カリウム纖維（大塚化学（株）製、商品名：T I S M O N-102、以下同じ） 7.5 部を添加し、ミキサーで混合した後、2.5 mm 径 2 軸混練機を用いて溶融混練し、本発明の難燃性樹脂組成物を製造した。

15 この組成物を射出成型して厚さ 1/16 インチの試験片を作製し、これらの試験片を用いて UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価及び ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の 20 有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表 3 に示す。

### 実施例 3 0 ~ 3 1

チタン酸カリウム纖維に代えてカオリン又はマイカをそれぞれ使用し、実施例 29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29 と同様にしてこれらの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表 3 に示す。

### 実施例 3 2

実施例 29 において、更に PTFE 0.5 部を添加して、実施例 29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29 と同様にしてこの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表 3 に示す。

### 実施例 3 3

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 7 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 29 と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例 29 と同様にしてこの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけ

るジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表3に示す。

#### 実施例3 4

5 芳香族ポリカーボネート樹脂75部及びABS樹脂25部からなる樹脂に代えて、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシド70部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン30部からなる樹脂を使用し、実施例29と同様に難燃性樹脂組成物を得た。実施例29  
10 と同様にしてこの樹脂組成物から試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表3に示す。

#### 15 実施例3 5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂100部に、合成例5の架橋フェノキシホスファゼン15部及びチタン酸カリウム纖維7.5部を添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸した後乾燥してプリプレグを作製した。続いて、このプリプレグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ1/16インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。こ

これらの試験片を用いてUL-94の試験法に基づく難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行った。また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表3に示す。

#### 比較例16～18

合成例5の架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて、参考例1のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例29、34又は35と同様にそれぞれ試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、また、成型時におけるジューシングの有無、成型時における揮発ガスの発生の有無及び成型後の試験片の変色の有無について調べた。これらの結果を表3に示す。

表 3

15	難燃性能		熱変形温度	成型時の	成型時の	成型時
	(℃)			ジューシング	揮発ガス	の変色
29	V-0	122		無	無	無
実30	V-0	129		無	無	無
31	V-0	124		無	無	無
施32	V-0	122		無	無	無
33	V-0	120		無	無	無
例34	V-0	140		無	無	無
35	V-0	-		無	無	無
比16	V-2	115		有	有	有
較17	V-2	136		有	有	有
例18	V-2	-		無	無	有

## 実施例 3 6

芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及び ABS 樹脂 25 部からなる樹脂組成物 100 部、トリフェニルホスフェート 5.0 部、合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼン 5.0 部及びポリテトラフルオロエチレン（商品名：G-307、旭硝子（株）製）0.6 部をミキサーで混合した後、25mm 径 2 軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 29 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V-0、熱変形温度は 96°C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

## 実施例 3 7

15 トリフェニルホスフェートに代えてレゾルシノールビス（2, 6-ジメチルフェニルホスフェート）を使用する以外は、実施例 3 6 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 29 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V-0、熱変形温度は 102°C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

### 実施例 3 8

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて合成例 10 の架橋フェノキシホスファゼンを使用し、実施例 3 6 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 2 9 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V - 0 、熱変形温度は 113°C であり、成型時にジューシングは認められなかった。

### 10 比較例 1 9

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼン化合物に代えて参考例 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 3 6 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 2 9 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V - 2 、熱変形温度は 109°C であり、成型時にジューシングが認められた。

### 実施例 3 9

20 ポリカーボネート樹脂と ABS 樹脂との混合樹脂に代えて変性 PPE 樹脂（商品名：ザイロン X 9108 、旭化成工業（株）製）を使用し、実施例 3 6 と同様にして

難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 29 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V-0、熱変形温度は 130°C であり、成型時にジューシングが認められなかった。

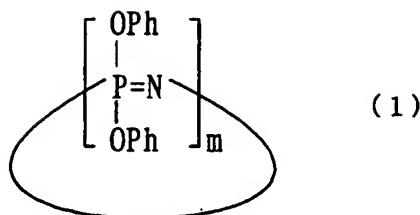
#### 比較例 20

合成例 5 の架橋フェノキシホスファゼンに代えて参考例 2 のフェノキシホスファゼンを使用し、実施例 39 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物から実施例 29 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価及び熱変形温度の測定を行い、成型時におけるジューシングの有無について調べた。その結果、難燃性は V-2、熱変形温度は 125°C であり、成型時にジューシングが認められた。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (1)

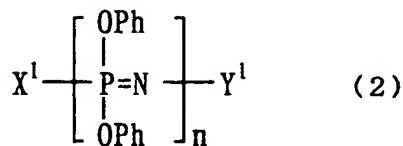
5



[式中  $m$  は 3 ~ 25 の整数を示す。  $Ph$  はフェニル基を示す。]

で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式 (2)

10

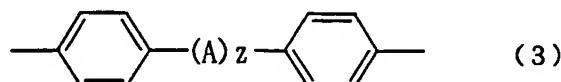


15

[式中  $X^1$  は基  $-N = P(Ph)_3$  又は基  $-N = P(O)OPh$  を示し、  $Y^1$  は基  $-P(Ph)_4$  又は基  $-P(O)(Ph)_2$  を示す。  $n$  は 3 ~ 10000 の整数を示す。  $Ph$  は前記に同じ。]

で表される直鎖又は分枝鎖状フェノキシホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、  $o$  - フェニレン基、  $m$  - フェニレン基、  $p$  - フェニレン基及び一般式 (3)

20

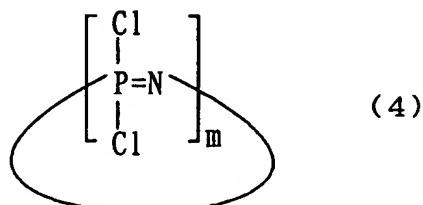


[式中  $A$  は  $-C(CH_3)_2-$ 、  $-SO_2-$ 、  $-S-$  又は

— O — を示す。 z は 0 又は 1 を示す。 ]

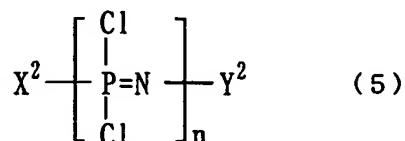
で表されるビスフェニレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、 (a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、 (b) フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び／又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9 % であり、且つ (c) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の分子内にフリーの水酸基を有していないことを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物。

## 2. 一般式 (4)



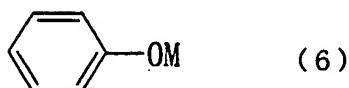
〔式中 m は前記に同じ。〕

で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式 (5)



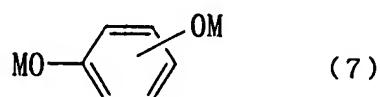
〔式中  $X^2$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{C}_1)_3$  又は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{C}_1$  を示し、  $Y^2$  は基  $-\text{P}(\text{C}_1)_4$  又は基  $-\text{P}(\text{O})\text{C}_1$  を示す。 n は前記に同じ。〕

で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物に、一般式（6）



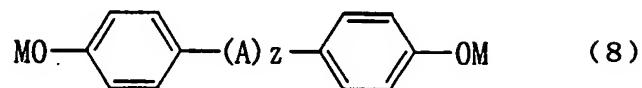
〔式中Mはアルカリ金属を示す。〕

で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式（7）



10 〔式中Mは前記に同じ。〕

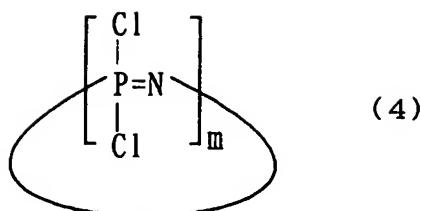
で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式（8）



〔式中A、z及びMは前記に同じ。〕

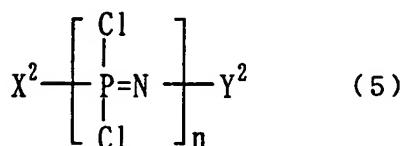
15 で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジフェノラートとの混合物を反応させ、次いで得られる化合物に上記一般式（6）で表されるアルカリ金属フェノラートを更に反応させて得られる請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物。

20 3. 一般式（4）



[式中  $m$  は 3 ~ 25 の整数を示す。]

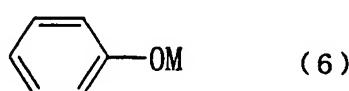
5 で表される環状ジクロルホスファゼン化合物及び一般式  
(5)



[式中  $X^2$  は基 -  $N = P C_1$  <sub>3</sub> 又は基 -  $N = P (O) C_1$  を  
10 示し、  $Y^2$  は基 -  $P C_1$  <sub>4</sub> 又は基 -  $P (O) C_1$  <sub>2</sub> を示す。  $n$   
は 3 ~ 10000 の整数を示す。]

で表される直鎖又は分枝鎖状ジクロルホスファゼン化合物  
からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のジクロルホ  
スファゼン化合物に、一般式 (6)

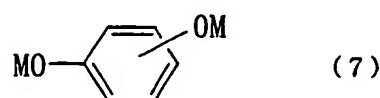
15



[式中 M はアルカリ金属を示す。]

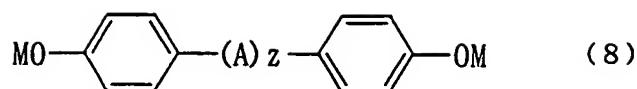
で表されるアルカリ金属フェノラートと、一般式 (7)

20



[式中 M は前記に同じ。]

で表されるアルカリ金属ジフェノラート及び一般式 (8)



[式中 M は前記に同じ。 A は  $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-$ 、  $-\text{SO}_2-$ 、  
 $-\text{S}-$  又は  $-\text{O}-$  を示す。 z は 0 又は 1 を示す。]

5 で表されるアルカリ金属ジフェノラートからなる群より  
 選ばれる少なくとも 1 種のジフェノラートとの混合物を  
 反応させ、次いで得られる化合物に上記一般式 (6) で  
 表されるアルカリ金属フェノラートを更に反応させること  
 を特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキ  
 10 シホスファゼン化合物の製造法。

4. 請求の範囲第 1 項に記載の架橋フェノキシホスフ  
 アゼン化合物を有効成分とする難燃剤。

5. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対  
 し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤を 0. 1 ~ 100  
 15 重量部配合した難燃性樹脂組成物。

6. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対  
 し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤 0. 1 ~ 100 重  
 量部及び無機質充填剤 0. 01 ~ 50 重量部を配合した  
 難燃性樹脂組成物。

20 7. 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部に対  
 し、請求の範囲第 4 項に記載の難燃剤 0. 1 ~ 50 重  
 量部及びハロゲンを含有しない有機リン化合物 0. 1 ~

50 重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

8. 热可塑性樹脂100重量部に対し、請求の範囲第4項に記載の難燃剤0.1～100重量部及びフッ素樹脂0.01～2.5重量部を配合した難燃性樹脂組成物。

5 9. 請求の範囲第5項、第6項、第7項又は第8項に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

10. 請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物及び熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む難燃性樹脂成形体。

11. 热可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物を0.1～100重量部含む難燃性樹脂成形体。

15 12. 热可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物0.1～100重量部及び無機質充填剤0.01～50重量部を含む難燃性樹脂成形体。

13. 热可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物0.1～50重量部及びハロゲンを含有しない有機リン化合物0.1～50重量部を含む難燃性樹脂

成形体。

14. 热可塑性樹脂100重量部に対し、請求の範囲第1項に記載の架橋フェノキシホスファゼン化合物0.1～100重量部及びフッ素樹脂0.01～2.5重量部を含む難燃性樹脂成形体。

10

15

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04256

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00,  
C09K21/12, C09K21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00,  
C09K21/12, C09K21/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 11-255876, A (Otsuka Kagaku K.K.), 21 September, 1999 (21.09.99) & WO, 99/46314, A1	1-14
A	JP, 53-98359, A (Armstrong Cork Company), 28 August, 1978 (28.08.78) & GB, 1600038, A & DE, 2758748, A1	1-14
A	JP, 52-119700, A (Armstrong Cork Company), 07 October, 1977 (07.10.77) & GB, 1579653, A & DE, 2712542, A1	1-14
A	JP, 50-34097, A (Horizons Research Co., Ltd., Fujimi Incorporated), 02 April, 1975 (02.04.75) & GB, 1413785, A & DE, 2428124, A1	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 1999 (01.11.99)Date of mailing of the international search report  
16 November, 1999 (16.11.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. \* C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00, C09K21/12, C09K21/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. \* C07F9/08, C07F9/6581, C08J5/00, C08K5/5399, C08L85/02, C08L101/00, C09K21/12, C09K21/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P A	JP, 11-255876, A (大塚化学株式会社) 21.9月.1999(21.09.99) &WO, 99/46314, A1	1~14
A	JP, 53-98359, A (アームストロング・コーク・カンパニー) 28.8月.1978(28.08.78) &GB, 1600038, A &DE, 2758748, A1	1~14
A	JP, 52-119700, A (アームストロング・コーク・カンパニー) 7.10月.1977(07.10.77) &GB, 1579653, A &DE, 2712542, A1	1~14
A	JP, 50-34097, A(ホライズンズ、リサーチ、インコーポレーテッド) 2.4月.1975(02.04.75) &GB, 1413785, A &DE, 2428124, A1	1~14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.99

国際調査報告の発送日

16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H 9049

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443